UEBER

ASYMMETRISCHES UND SYMMETRISCHES

DURYL-METHYL-KETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

C. G. LUDWIG FÖCKING

AUS KAISERSLAUTERN, BAYR. PFALZ.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

UEBER

ASYMMETRISCHES UND SYMMETRISCHES

DURYL-METHYL-KETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

C. G. LUDWIG FÖCKING

AUS KAISERSLAUTERN, BAYR. PFALZ.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

Seinem

LIEBEN VATER

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0161

Dass von den Derivaten der 3 Durole bis jetzt noch verhältnissmässig so wenig bekannt ist, mag wohl daran liegen, dass noch kein Verfahren gefunden, welches, mit guter Ausbeute verbunden, die Darstellungsweise dieser 3 Kohlenwasserstoffe vereinfacht hätte.

Um eine Darstellungsweise zu finden, die es ermöglicht, die 3 Durole nebeneinander darzustellen und sodann von einander zu trennen, beauftragte mich Herr Prof. A. Claus die verschiedenen Darstellungsmethoden, besonders aber die Einwirkung von Jodmethyl auf Mesitylen und Pseudocumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu studieren.

Ebenso Pathe[1] nur eine Ausbeute von 10 % bei der Darstellung ihres benachbarten Durols aus (3) Brompseudocumol, Jodmethyl und Natrium durch Erhitzen auf 150 ° C. im

[1] Freiburger Dissert. 1886. Vergl. auch: Berl. Ber. 19. 1552.

Autoklaven erhielten, gelang es auch mir nicht bei Anwendung von (5) Brompseudocumol eine bessere Ausbeute an sym. Durol zu erzielen. — Die Methode von Jakobson[1], nach der bei 80—85° C. Methylchlorid in ein Gemenge von Mesitylen und Aluminiumchlorid eingeleitet wird, liefert ebenfalls keine guten Resultate.

Ich wendete mich nun zu dem mir von Herrn Prof. Claus vorgeschlagenem Verfahren.

Ich trug in einem gut getrockneten, mit Rückflusskühler und Chlorcalciumverschluss versehenen Kolben unter absolut wasserfreiem Schwefelkohlenstoff 100 gr. fein gekörntes Aluminiumchlorid ein, dem ich das Gemisch von 100 gr. Mesitylen und 140 gr. Jodmethyl zusetzte. Eine Einwirkung in der Kälte fand nicht statt, wesshalb ich die Masse auf dem Dampfbade erhitzte, was eine ausserordentlich starke Jodwasserstoffentwicklung veranlasste. Als nach 5tägigem Erwärmen die Entwicklung aufgehört hatte, setzte ich unter Abkühlen des Kolbens Wasser zu und destillierte alsdann mit Wasserdampf über. Hierbei ging zuerst Schwefelkohlenstoff, unverändertes Mesitylen und Durol in die Vorlage. Schon hierbei bemerkte ich, dass sich im Kühlrohr eine weisse, feste Masse ansetzte, welche nach dem Schmelzpunct 79° C. zu urteilen, sym. Durol sein musste.

---

[1] Berl. Ber. 14. 2629.

Es muss also unbedingt eine molekulare Umlagerung im Mesitylen stattgefunden haben, da ja nach der Theorie nur ein asym. Durol aus demselben entstehen könnte. Das erhaltene Destillat wurde mit unterschwefligsaurem Natron von Jod befreit und der fractionierten Destillation unterworfen. Es stellte sich hierbei heraus, dass aus dem Mesitylen **alle 3** Durole neben einander entstanden sind, wie dies auch aus dem bei späteren Versuchen angewendeten billigeren Pseudocumol der Fall war.

Bei den vielen Versuchen, welche ich veranstaltete, fand ich, dass die Mengenverhältnisse der entstandenen 3 Durole von der Menge des beigegebenen Schwefelkohlenstoffs und Aluminiumchlorid **absolut nicht** abhängen, dass aber die Ausbeute bei Gegenwart von vielem Aluminiumchlorid durch Verharzen der Masse eine schlechtere wird. — Durch fractionierte Destillation konnten die drei Durole nicht getrennt werden, obwohl das sym. Durol zum grössten Teil im Kühlrohr sitzen blieb.

Ich brachte die Masse, um die Trennung zu erzielen, in eine Kältemischung, woselbst sie sofort erstarrte. Die erstarrte Masse wurde nun auf den Trichter einer im Kältegemisch stehenden Saugflasche gebracht und das Flüssiggebliebene abgesaugt. Es zeigte sich hiebei, dass nur

asym. Durol, welches auch in der Flasche nicht erstarrte, abgelaufen war.

Die auf dem Trichter zurückgebliebene Masse bestand noch aus sym. und benachbartem Durol. Es wurde zur Trennung dieses Gemenges die Saugflasche aus dem Kältegemisch entfernt und bei gewöhnlicher Temperatur weiter abgesaugt: Das bei — 4° C. schmelzende benachbarte Durol wird auf diese Weise entfernt, und durch öfteres Wiederholen der Manipulation erhält man schliesslich alle 3 Durole vollständig rein.

Die Ausbeute war eine ausserordentlich günstige und betrug 80—85%.

Bei den im Winter vorgenommenen Versuchen entstand das benachbarte Durol am wenigsten.

Ich fand den Siedepunct des

asym. Durols bei 195—197° C. (uncorr.);

Jannasch[1] gibt ihn bei 192—94° C.

Jacobson[2] gibt ihn bei 195° C.

Ador u. A Rilliet[3] giebt ihn bei 185°—190° C.

---

[1] Berl. Ber. 8. 355. u. Ann. 198. 380.

[2] „ „ 14. 2629. 15. 1853.

[3] „ „ 12. 331.

Den Siedepunct des benachbarten Durols bestimmte ich als zwischen 198 bis 204° C. liegend, während

Pathe[1] ihn zwischen 170—190° C. liegend angiebt.

Das sym. Durol ist krystallinisch und schmilzt bei 79° C. (uncorr.)

Um das Durol auch in seinen Derivaten näher kennen zu lernen, machte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. A. Claus die Methylketone des asym. und des sym. Durols zum Gegenstand meiner Untersuchungen.

---

[1] Freib. Dissert. 1886.

Darstellung des asymmetrischen Duryl-methylketons.

Bekannt ist es, dass bei der Darstellung rein aromatischer Ketone nach dem Friedel-Craft-schen Verfahren eine ordentliche Ausbeute erzielt wird. Ganz anders ist es aber, wenn Acetylchlorid auf conjugierte Kohlenwasserstoffe einwirkt, da es hiebei durch Bildung complicierter Verbindungen eine schlechte Ausbeute gibt. Mehrere Versuche haben für die Durole ergeben, dass die Menge des Ketons um so geringer wird, je länger man die Reactionsmasse stehen lässt.

Zur Darstellung des Ketons wurde gepulvertes Aluminiumchlorid in vollständig wasserfreien, über Chlorcalcium getrockneten Schwefelkohlenstoff eingetragen. Man verwendet hiebei am vorteilhaftesten einen Kolben von einem Liter Inhalt mit angeschliffenem Glasrohr, durch welches man in klei-

nen Portionen die Mischung von 80 gr. asym. Durol und 60 gr. Acetylchlorid, welche Quantitäten den molekularen Mengen entsprechen, unter öfterem Umschütteln einträgt.

Es verläuft die Reaction am besten, wenn man das Eintragen der Mischung in kurzen Pausen, sobald die jedesmalige Einwirkung nachzulassen beginnt, besorgt. Die Operation, welche ungefähr eine Stunde in Anspruch nimmt, wird wegen der massenhaft entweichenden Salzsäure-Dämpfe am besten im Freien vorgenommen. Nachdem die Einwirkung vollständig aufgehört hat, wird $^1/_4$ Stunde stehen gelassen und dann zu der Reactionsmasse in kleinen Quantitäten, unter stetem Abkühlen des Kolbens, so lange Wasser zugesetzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Aus mehreren Versuchen ergab es sich, dass beim Kühlen des Kolbens, somit durch Zurückhalten des Schwefelkohlenstoffs eine viel grössere Ausbeute erzielt wird.

Alsdann wird Wasserdampf eingeleitet, um eine vollständige Umsetzung herbeizuführen und um noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Es bilden sich dabei zwei Schichten, von denen die obere dunkelgefärbte das Keton mit unzersetztem Durol, die untere die Thonerdelösung enthält. Die obere Schichte wird abgehoben mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert, um das noch unveränderte Durol zu entfernen. Da die Ausbeute nach diesem

Verfahren keine gute war, so destillierte ich in den späteren Versuchen sofort, nach dem Zersetzen der Reactionsmasse mit Wasser unter Abkühlen des Kolbens, mit Wasserdampf über, welche Operation zwei Stunden in Anspruch nahm. Hiebei ist zu bemerken, dass alles Keton übergeht und zwar in viel reinerem Zustande als nach dem zuerst angeführten Verfahren.

Bei 245—255° C. destillierte das rohe Keton als eine stark gelbgefärbte Flüssigkeit über. Um es von der durch Destillation nicht zu entfernenden Essigsäure zu befreien, behandelt man es mit etwas Sodalösung und trocknet dann über Chlorcalcium.

Das constant siedende, farblose und starklicht brechende Keton geht bei 253—255° C. über. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt bei Anwendung obiger Gewichtsmengen 50 gr.

Das asym. Duryl-Methyl-Keton ist eine eigentümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die selbst nach längerem Stehenlassen im Eisschrank und Kältegemisch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei längerem Stehen am Lichte färbt es sich allmälig dunkler, besonders schnell, wenn es mit anderen Substanzen verunreinigt ist. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig.

Zum Beweise der Reinheit meines Präparates führte ich eine Dampfdichtebestimmung nach der Victor Meyer'schen Methode aus, die Nachfolgendes ergab:

0,136 gr. = Keton (= m) lieferten 18,5 ccm. verdrängte Luft bei einer Temperatur t. = 12° C. und einem Barometerstand 748,33 mm. = H.

Wenn man obige Werte in folgende Formel:

$$d = \frac{m}{H} \cdot \frac{760}{0{,}001293} \cdot \frac{1 + 0{,}004t}{v}$$

einsetzt, so ergiebt sich die Dampfdichte (auf Luft als Einheit bezogen) = 6,052, während die Formel des einfachen Moleküls:

$$C_{10}H_{13}.CO.CH_3$$

eine Dampfdichte von 6.095 repräsentiert, die auf Wasserstoff berechnet zu einer Molekulargrösse 176 führt: gefunden 174,2.

Die mit dem Keton ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werte:

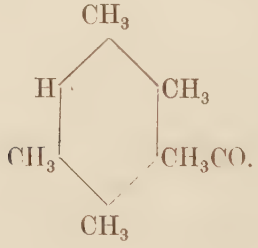
Aus 0,140 gr. Substanz wurden erhalten:

0,420 gr. CO_2, entsprechend 0,114 gr. C,
oder 81,43 % C.

0,114 gr. H_2O, entsprechend 0,013 gr. H,
oder 9,3 % H.

Berechnet:	Gefunden:
81,8 % C	81,43 % C
9,1 % H	9,3 % H.

Da dem Acetylrest beim Eintritt in das asym. Tetramethylbenzol nur 2 H. zur Substitution zur Verfügung stehen und deren Stellungen den anderen gegenüber unter sich gleichbedeutend sind, ist die Constitution des asym. Duryl-Methylketon unzweifelhaft, nämlich die folgende:



Oxydation des asym. Durylmethylketon's mit Kaliumpermanganat:

(2.3.4.6) Durylglyoxylsäure.

Bei vielen Versuchen, die Herr Prof. Ad. Claus im hiesigen Laboratorium anstellen liess, hat es sich gezeigt, dass bei der Oxydation von fettaromatischen Ketonen unter günstigen Umständen der Acetylrest zuerst oxydiert wird, ohne abgespalten zu werden. Die hiebei entstehenden Säuren sind α-Ketoncarbonsäuren.

Da sich auch die Annahme des Herrn Prof. Ad. Claus bestätigt hat, dass sich nur diejenigen aromatischen Methylketone durch Permanganat direct zu α-Ketonsäuren oxydieren lassen, in denen eine Seitenkette am Benzolkerne zur Ketonverbindung in Orthostellung steht, so konnte ich mit Sicherheit annehmen, dass sich bei der Oxydation meines Ketons unter günstigen Umständen eine α-Ketonsäure bilden müsse, was sich auch durch den Versuch bestätigte.

Zur Oxydation verwendete ich 10 gr. Keton,

welches mit etwas verdünnter Natronlauge in eine 2,5 Liter fassende Stöpselflasche eingetragen wurde. Dazu brachte ich nach und nach die berechnete Menge Kaliumpermanganat, 18 gr., in zwei Liter Wasser gelöst. Dieses Eintragen geschieht am besten unter stetigem Schütteln und nach jeweiligem Grünwerden der Flüssigkeit. Nach 2tägigem Stehenlassen hatte sich die Flüssigkeit entfärbt und das Mangansuperoxyd am Boden abgesetzt.

Von der langsamen Oxydation, bei Vermeidung von Wärme, hängt die Ausbeute ab, die der angewendeten Gewichtsmenge Keton entsprach.

Der Braunstein wird alsdann abfiltriert, und das Filter mit warmen Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit überschüssiger conc. Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt.

Es entsteht sofort eine milchige Trübung die nach mehrtägigem Stehen verschwindet: dann hat sich die α-Ketonsäure als ein hellgelbes schwerflüssiges Oel am Boden angesammelt.

Um alle gebildete Säure zu erhalten, zieht man am besten die milchige Flüssigkeit mit Aether einige Male aus, hebt die aetherische Lösung im Scheidetrichter vom Wasser ab und verflüchtigt den Aether auf dem Wasserbad.

Man erhält auf diese Weise die Ketonsäure als hellgelbes Oel, das sich sehr leicht an der Luft beim Erwärmen bräunt.

Trotz längerem Stehen im Eisschrank und in einem Kältegemisch gelang es nicht, diese Ketonsäure zum Krystallisieren zu bringen.

Die so erhaltene

$^{2.3.4.6}$ $^{(1)}$
Tetramethylphenylglyoxylsäure:

$C_6H.(CH_3)_4COCOOH$

ist in heissem Wasser etwas, in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Beim Destillieren zersetzt sie sich. Durch Kochen, ja schon beim Eindampfen mit Alkalien auf dem Wasserbade wird sie zersetzt, was sich durch Entwickelung eines stechenden Geruches bemerkbar macht.

Bei der Verbrennung gaben 0,192 gr. Ketonsäure:

0,492 gr. CO_2, entsprechend 0,134 gr. C,
oder 69,7 % C;

0,116 gr. H_2O, entsprechend 0,0128 H,
oder 6,6 % H:

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H(CH_3)_4CO.COOH$:	
69,9 % C	69,7 %
6,7 % H	6,6 %.

Wenn man die Oxydation des Durylmethylketons in der Wärme vornimmt, so entsteht keine

α-Ketonsäure, sondern die **Tetramethylbenzoësäure**[2.3.4.6 (1)], welche ebenfalls ein harziges, zähes und hellgelb gefärbtes Oel ist.

Diese Säure entsteht auch, wenn man die α-Ketonsäure mit einem Atom Sauerstoff, auf das Molekül Säure berechnet, weiter oxydiert.

Salze der Tetramethylphenylglyoxylsäure.

(2.3.4.6) (1)

Das Natron und Kalisalz der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich. Beim Darstellen derselben muss man jeden Ueberschuss an Alkali vermeiden, da sonst beim Einengen der Flüssigkeit sofort eine Zersetzung eintritt, die sich durch den Aldehydgeruch kund thut.

Das Kalisalz der Säure konnte trotz vorsichtigem Eindampfen nicht krystallisiert erhalten werden.

Tetramethylphenylglyoxylsaures Natrium:

(2.3.4.6) (1)

$$C_6H(CH_3)_4COCOONa + 5H_2O.$$

Ich erhielt es durch vorsichtiges Neutralisieren der Säure mit kohlensaurem Natron. Beim Verdunsten der Lösung erhält man es in undeutlich krystallisierenden weissen Krusten.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

Krystallwasserbestimmung:

0,122 gr. verloren bei 110° C. 0,0345 gr. H_2O, entsprechend 28,28 % H_2O. 5 Moleküle Wasser entsprechen 28,3 % H_2O.

Das Natrium bestimmte ich durch Anfeuchten des von Krystallwasser befreiten Salzes mit conc. Schwefelsäure und darauffolgendes Abglühen.

Natriumbestimmung:

0,0775 gr. gaben 0,028 gr. SO_4Na_2, entsprechend 0,009 gr. Na = 7,46 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
7,23 % Na	7,46 % Na.

(2.3.4.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsaurer Baryt:

$[C_6H(CH_3)_4CO.COO]_2Ba+5H_2O$

wurde erhalten durch Kochen von kohlensaurem Baryt mit der in viel Wasser eingetragenen Säure. Bei starkem Einengen der Flüssigkeit krystallisiert das Salz in kleinen warzenförmigen compacten Massen aus. In kaltem Wasser ist das Salz schwer, in heissem leicht löslich.

Es verliert sein Krystallwasser beim Erwärmen auf 120° C. vollständig.

Krystallwasserbestimmung:

0,121 gr. Salz verloren 0,018 gr. H_2O, entsprechend 14,8 % H_2O. 5 Moleküle H_2O entsprechen 14,1 % H_2O.

Barytbestimmung:

0,121 gr. gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,044 gr. SO_4Ba entsprechend 0,026 gr. Ba = 21,48 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
21,5 %	21,48 %.

(2.3.4.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Calcium:
$[C_6H(CH_3)_4COCOO]_2Ca+3H_2O$.

Das Kalksalz wurde aus der eingedampften Lösung als kleine weissgelbe Körnchen gewonnen. Es verliert seine 3 Moleküle Krystallwasser bei 120° C.

Krystallwasserbestimmung:

0,130 gr. Salz verloren 0,015 gr. H_2O, entsprechend 11,4 % H_2O. 3 Moleküle Wasser entsprechen 10,7 % H_2O.

Calciumbestimmung:

0,130 gr. ergaben 0,035 gr. SO_4Ca, entsprechend 0,0102 gr. Ca oder 7,8 %.

Berechnet:	Gefunden:
7,3 % Ca	7,8 % Ca.

(2.3,4.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Silber:

$C_6\ H(CH_3)_4COCOOAg.$

Das Silbersalz fällt aus einer nicht zu verdünnten Lösung von tetramethylphenylglyoxylsaurem Kalk durch salpetersaures Silber als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht sehr rasch schwärzt.

Silberbestimmung:

0,20 gr. des Salzes liessen nach dem Glühen in einem Porzellantiegel 0,0685 gr. Silber zurück, entsprechend 34,2 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
34,5 % Ag	34,2 % Ag.

(2.3.4.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Blei:

$[C_6H(CH_3)_4COCOO]_2Pb$

fällt beim Zusammenbringen einer Lösung von essigsaurem Blei mit einer Lösung von tetramethylphenylglyoxylsaurem Kalk als weisser käsiger Niederschlag aus, der sich nur schwer in Wasser löst.

(2.3.4.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Kupfer:
$[C_6H(CH_3)COCOO]_2Cu + 5H_2O.$

Das Kupfersalz erhielt ich durch Umsetzen von tetramethylphenylglyoxylsaurem Baryum mit schwefelsaurem Kupfer. Nach dem Aufkochen der Flüssigkeit wurde das schwefelsaure Baryum entfernt und das Filtrat vorsichtig eingedampft, wobei das Salz in grünlichen Krystallen auskrystallisierte.

Es verliert sein Krystallwasser bei 120° C. vollständig.

0,127 gr. Salz verlor 0,0215 gr. H_2O, entsprechend 16,2 % H_2O. 5 Molekülen H_2O entsprechen 15,9 % H_2O.

(2.3.4.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsäure-Aethylaether:
$C_6H(CH_3)_4COCOOC_2H_5.$

Zur Darstellung des Aethers wurden 10 gr. der Ketonsäure in Alkohol gelöst und während 2 Tagen durch conc. Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbte sich dunkel, sie wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich der Aether in äusserst geringer Menge ausschied. Der angenehme Geruch jedoch war nach einem Tage schon verschwunden, und es zeigte auch eine Analyse, dass nur mehr Ketonsäure vorhanden war, dass der Aether sich also zersetzt hatte.

Verhalten des Ketons gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Ich lösste ein Teil meines Ketons in Eisessig, und brachte hiezu etwas mehr als die berechnete Menge von Phenylhydrazin, ebenfalls in Eisessig gelöst. Nach 3tägigem Stehen beobachtete ich ein Ausscheiden von feinen Nadeln, welche ich abfiltrierte und von anhaftendem Keton und Eisessig mittels eines Gemisches von Alkohol und Aether reinigte. Das erste Filtrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt und so gelang es, auch aus diesem noch etwas von dem Condensationsproduct zu erhalten.

Die Verbindung bildet glänzende, schwachgelbe, verfilzte Nadeln, die auf 215° C. erhitzt sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. Die Krystalle sind ausserordentlich lichtempfindlich und färben sich rasch braun. Die Bildung dieses Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{matrix} C_6H(CH_3)_4 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C\boxed{O + H_2}NNHC_6H_5$$

$$= C_6H\begin{matrix}(CH_3)_4 \\ CH_3\end{matrix} \Big\rangle C{=}NNHC_6H_5.$$

Zur Darstellung des

(2.3.4.6)

Tetramethylbenzylacetoxims

verwendete ich nach der von Victor Meyer[1] und von Widmann[2] gegebenen Vorschrift:

1 Teil in Alkohol gelöstes Keton, dazu das Doppelte der berechneten Menge an salzsaurem Hydroxylamin und eine Sodalösung, die die doppelte Menge des auf die Salzsäure des salzsauren Hydroxylamins berechneten Gewichtes an kohlensaurem Natron enthielt. Das Gemenge wurde 3 Tage lang am Rückflusskühler mässig erwärmt. Nachdem der Geruch nach Keton verschwunden war, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Nach dem Verdunsten desselben und dem Erkalten schieden sich neben Keton kleine blätterige Krystalle in sehr geringer Menge aus. Diesselben wurden herausgenommen und mit Alkohol gewaschen, wobei sich neben dem Keton der grösste Teil des Acetoxims löste. Die reinen Krystalle schmolzen bei 148 ° C. (uncorr.) und sind nicht beständig.

Das Acetoxim bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H(CH_3)_4 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C \boxed{O + H_2} NOH$$

$$= C_6H \begin{matrix} (CH_3)_4 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C{=}NOH + H_2O.$$

---

[1] Berl. Ber. XV. 1324.

[2] Berl. Ber. XIX. 587.

(2.3 4.6) (1) (2 3.4.6) (1)

Tetramethylmandelsäure oder Duryloxyessigsäure:

$C_6H(CH_3)_4CH(OH)COOH.$

Durch Reduction von 10 gr. Tetramethylphenylglyoxylsäure, in verdünntem Alkohol gelöst, mit nach und nach zugesetzten Natriumamalgam erhält man nach Zusetzen von Salzsäure zu der vom Quecksilber abfiltrierten Flüssigkeit eine milchige Trübung, die nach längerem Stehen kleine wasserklare Krystalle ausscheidet.

Am besten nimmt man die Reduction wie folgt vor: Man trägt die Ketonsäure in Wasser ein und lässt Natriumamalgam darauf einwirken. Nach kurzer Zeit wird sich die Säure gelöst haben und die Reduction derselben beginnt. Ich erhielt nach dem Abfiltrieren des Quecksilbers eine klare Flüssigkeit, die, mit conc. Salzsäure im Ueberschuss versetzt, eine Trübung hervorruft. Hiebei bleibt sämmtliches Kochsalz gelöst. Nach mehrtägigem Stehen erhält man, wenn auch in geringer Anzahl, schöne, wasserklare Krystalle der Tetramethylmandelsäure, welche bei 156° C. (uncorr.) schmelzen und sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösen.

Eine Elementaranalyse von 0,268 gr. der Säure ergab:

0,679 gr. CO_2, entsprechend 0,185 gr. C
oder 69,1 % C;
0,1865 gr. H_2O, entsprechend 0,0208 gr. H
oder 7,9 %

Berechnet:	Gefunden:
69,2 % C	69,1 % C
7,6 % H	7,9 % H.

(2.3.4.6)
Salze der Tetramethylmandelsäure.

Die Alkalisalze sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Das Kalisalz konnte wegen seiner Hygroscopicität nicht zur Krystallisation gebracht werden.

(2.3.4.6.)
Tetramethylmandelsaures Natron:

$C_6H(CH_3)_4CH(OH)COONa + 1\frac{1}{2}H_2O$

wurde durch Neutralisation von kohlensaurem Natron mit der Säure, und Eindampfen bis zur Trockne in undeutlich krystallisierenden Krusten gewonnen. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 100° C.

Krystallwasserbestimmung:

0,289 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,029 gr. H_2O, entsprechend 10,0 %. $1^1/_2$ Moleküle Wasser entsprechen 10,4 % H_2O.

Natriumbestimmung:

0,289 gr. Salz gaben 0,075 SO_4Na_2, entsprechend 0,0238 gr. Na, oder 8,6 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
9,01 % Na	8,6 %.

(2.3.4.6.)

Tetramethylmandelsaures Calcium:

$[C_6H(CH_3)_4CH(OH)COO]_2Ca + 8H_2O$.

Das Kalksalz krystallisiert bei vorsichtigem Eindampfen der neutralen Lösung, beim Erkalten in schönen rossettenförmigen Krystallaggregaten, welche aus langen weissen Nadeln bestehen. Es verliert sein Krystallwasser bei 120° C. vollständig.

Krystallwasserbestimmung:

0,184 gr. verloren 0,044 gr. H_2O, entsprechend 23,8 % H_2O. 8 Moleküle Krystallwasser entsprechen 24,09 % H_2O.

Calciumbestimmung:

0,184 gr. Salz gaben beim Glühen nach vorherigem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,043 gr. SO_4Ca, entsprechend 0,0127 gr. Ca oder 6,9 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
6,68 % Ca	6,9 % Ca.

(2.3.4.6.)

Tetramethylmandelsaures Baryum: $[C_6H(CH_3)_4CH(OH)COO]_2Ba+3H_2O$.

Das Baryumsalz wurde durch Eindampfen seiner Lösung in kleinen undeutlich krystallisierenden Krystallen gewonnen. Seine 3 Moleküle Wasser verliert es vollständig bei 120° C. Es ist in Wasser leicht löslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,205 gr. Salz verloren 0,018 gr. H_2O, entsprechend 8,7 % H_2O: 3 Moleküle Wasser entsprechen 8,9 % H_2O.

Baryumbestimmung:

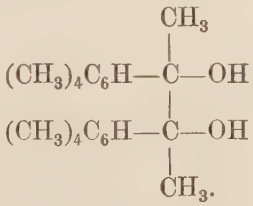
0,205 gr. Salz lieferten 0,078 gr. SO_4 Ba, entsprechend 0,045 Ba oder 22,3 % Ba:

Berechnet:	Gefunden:
22,6 % Ba	22,3 % Ba.

Reduction des asym. Durylmethylketons.

Den Ketonen entsprechen nach den heutigen theorethischen Anschauungen je ein Pinakon und je ein secundärer Alkohol, welche aus denselben durch Einwirkung passender reducierender Agentien dargestellt werden können.

Dem Pinakon des beschriebenen Methyldurylketons käme folgende Structurformel zu:



Zur Darstellung des Pinakons richtete ich mich ganz nach dem von Klippel[1] für die Gewinnung des Acetophenonpinakons angegebenen Verfahren.

[1] Freib. Dissert. 1881.

10 gr. Keton wurden in 100 gr. 70 % Alkohol gelöst und in kleinen Portionen täglich 5—10 gr. 5% Natriumamalgam zugesetzt. Nach 8tägiger Einwirkung hatte die Wasserstoffentwicklung aufgehört und alles Amalgam war in Quecksilber umgewandelt. Ich filtrierte nun von letzterem ab und versetzte mit verdünnter Schwefelsäure. Aus der schwach sauren weingeistigen Lösung krystallisiert das unlösliche schwefelsaure Natron heraus, welches abfiltriert wurde. Alsdann wurde das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei sich ein gelbliches Oel ausschied, das sich am Boden ansammelte. Die ganze Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgezogen und so nach dem Abdestillieren desselben ein öliger Körper erhalten, der zur Krystallisation in den Eisschrank gesetzt wurde. Etwa gebildetes Pinakon musste aus der Flüssigkeit auskrystallisieren. Da auch aus der Lösung des Oels in Aether-Alkohol sich immer wieder dasselbe Oel ausschied, welches über 300° C. siedete, so schloss ich, dass die Reduction zuweit gegangen und sich statt des Pinakon der secundäre Alkohol gebildet hätte.

Darauf versuchte ich mit Zink und Salzsäure zu reduzieren.

Ich löste 10 gr. Keton in der zehnfachen Menge 70procentigen Alkohol und setzte granuliertes Zink und in kleinen Mengen Salzsäure zu.

Nach mehrtägigem Einwirken wurde der Alkohol abgedampft, worauf sich ein schwerflüssiges Oel schied, aus dem nach längerem Stehen sich kleine Blättchen ausschieden. Die Ausbeute war ausserordentlich gering.

Diese kleine Kryställchen schmolzen bei 115° C. (uncorr.) und werden wohl das Pinakon sein.

Um den secundären Alkohol, dem nachfolgende Structurformel zukommt:

$$\begin{matrix} C_6H(CH_3)_4 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!\rangle CH(OH),$$

zu erhalten, machte ich folgenden Versuch:

20 gr. Keton wurde in dem zehnfachen Volumen verdünnten Alkohols gelöst, dann conc. Kalilauge zugesetzt und in diese Lösung nach und nach Zinkstaub eingetragen. Um die Wasserstoffentwicklung lebhafter zu gestalten, setzte ich etwas Eisenpulver zu und überliess dieses Gemisch längere Zeit sich selbst.

Nachdem die Wasserstoffentwicklung nach einigen Tagen nachgelassen hatte, erwärmte ich noch einige Stunden am Rückflusskühler und filtrierte nach dem Erkalten den flüssigen Teil ab. Das Filtrat wurde mit Alkohol verdünnt, wobei der grössere Teil der anorganischen Verbindungen

ausfiel, diese wurden abfiltriert und der Alkohol auf dem Dampfbad entfernt. Es schied sich auf der Oberfläche ein braunes Oel ab, welches getrocknet und dann der fractionierten Destillation unterworfen wurde. Es zeigte sich dabei, dass nur weniges reduziert, das meiste noch unverändertes Keton war.

Das über 300° C. siedende Oel hat eine hellgelbe Farbe, färbt sich an der Luft rasch braun, und ist mit dem oben erwähnten anstatt des Pinakons erhaltenen Product identisch. Der neue secundäre Alkohol oder

asym. Durylmethylcarbinol

hat einen stechenden Geruch, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Eine Elementaranalyse von 0,173 gr. des Oels ergab folgende Resultate:

0,518 gr. CO_2, entsprechend 0,138 gr. C
oder 81,04 % C.

0,1579 gr. H_2O, entsprechend 0,0177 gr. H
oder 10,2 % H.

Berechnet:	Gefunden:
80,9 % C	81,04 % C
10,1 % H	10,2 % H.

Darstellung des Methyl-sym.-Durylketons.

Zur Darstellung dieses Ketons verwendete ich sym. Durol vom Schmelzpunct 79° C. (uncorr.) und beobachtete ganz genau denselben Gang, wie bei der Herstellung des Methylketons aus asym. Durol. Um die Einwirkung zu einer möglichst raschen zu machen, löste ich das sym. Durol in Schwefelkohlenstoff auf und brachte zu dieser Lösung etwas mehr als die berechnete Menge an Acetylchlorid. Man kann dann mit Sicherheit annehmen, dass alles Durol in Keton übergeführt wird, und entgeht so einer ausserordentlichen schwierigen Trennung des festen gebildeten Ketons von dem unzersetzten Kohlenwasserstoff.

Auch bei diesem Keton wurde das mit Wasser zersetzte Reactionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, wobei das Keton vollständig rein überging.

Bei einer Anwendung von 60 gr. sym. Durol, 35 gr. Acetylchlorid, 300 gr. Schwefelkohlenstoff und 100 gr. Aluminiumchlorid erhielt ich eine Ausbeute von 80 % an reinem Keton.

Das

Methyl-sym.-Durylketon

ist ein fester, aus Alkohol in rein weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierender Körper, der bei 63° C. (uncorr.) schmilzt, und dessen Siedepunct bei 251° C. liegt. Das Keton hat einen nicht unangenehmen Geruch, ist mit Wasserdampf destillierbar und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht auf.

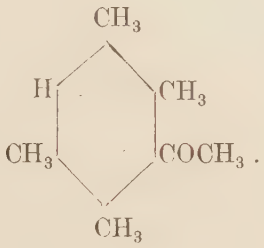
Eine mit 0,12 gr. der reinen Substanz ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

0,359 gr. CO_2, entsprechend 0,0979 gr. C, oder 81,58 %.

0,0995 gr. H_2O, entsprechend 0,01105 gr. H, oder 9,2 % H.

Berechnet:	Gefunden:
81,8 % C	81,58 % C
9,1 % H	9,2 % H.

Wie bei dem asym. Durylmethylketon, so ist auch bei dem sym. Keton die Structurformel schon durch diejenige des sym. Durols bedingt und also die folgende:



Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Da bei dem sym. Durylmethylketon ebenfalls Methylgruppen in Orthostellung zur Ketonbindung stehen, muss also auch bei der Oxydation dieses Ketones, unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmassregeln, mit Permanganat die entsprechende α-Ketonsäure erhalten werden.

Auf 10 gr. sym. Keton nahm ich die berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2,5 Liter Wasser gelöst und verfuhr genau wie bei dem asym. Keton.

Zu bemerken ist jedoch, dass man das sym. Keton sehr fein zerteilen und fortwährend schütteln muss, da sich sonst die Mangansuperoxydteilchen um das Keton festsetzen, eine weitere Oxydation desselben ausschliessen und vielmehr eine tiefergehende Oxydation der schon gebildeten α-Ketonsäure bewirken. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, wird das auf der Flüssigkeit schwimmende mit Mangansuperoxyd bekleidete Keton öfter

in einem Mörser zerrieben und wieder der Oxydation übergeben. Säuert man das nach dem Abfiltrieren des Braunsteins erhaltene Filtrat mit conc. Salzsäure ein, und lässt die im Anfang schwache Trübung einige Tage stehen, so setzen sich an den Wänden kleine weisse Schüppchen der α-Ketonsäure an. Auch aus der mit Aether auszuschüttelnden Flüssigkeit wurde noch ein Teil der Säure, aber bei weitem unreiner, gewonnen.

Die so erhaltene

(2.3.5.6.) (1)
Tetramethylphenylglyoxylsäure
$C_6H(CH_3)_4COCOOH$

krystallisiert aus Alkohol in kleinen, perlmutterglänzenden, weissen Schuppen, die bei 124° C. (uncorr.) schmelzen. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Sie ist nicht unzersetzt destillierbar, sondern zerfällt schon bei 280° C.

Eine Analyse der Säure ergab aus 0,115 gr. Substanz:

0,296 gr. CO_2, entsprechend 0,0807 gr. C
oder 70,1 % C.

0,073 gr. H_2O, entsprechend 0,0081 gr. H
oder 7,05 % H.

Berechnet:	Gefunden:
69,9 % C	70,1 % C
6,7 % H	7,05 % H.

Durch weiteres Oxydieren dieser α-Ketonsäure erhielt ich die

$^{(2,3,5,6)}$ $^{(1)}$
Tetramethylbenzoësäure,

die leichter direct aus dem Keton selbst dargestellt wird.

Ich brachte 10 gr. Keton mit etwas Natronlauge und der für die Bildung von Durylcarbonsäure berechneten Menge Kalipermanganat in Wasser gelöst in einen geräumigen Kolben und erwärmte gelinde. Die Oxydation geht sehr rasch vor sich, wenn das Keton geschmolzen und die Masse gut durcheinander geschüttelt wird. Da das sym. Keton mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig ist und sich in kleinen schillernden Blättchen im Halse des Kolbens festsetzt, so thut man gut, den Kolben zu verschliessen und eifrig zu schütteln. Die Oxydation ist in einigen Stunden beendigt. Um schöne Krystalle dieser Tetramethylbenzoësäure zu erzielen, lässt man die mit Salzsäure im Ueberschuss versetzte Lösung einige Tage stehen.

Die so erhaltene

(2.3.5.6) (1)

Tetramethylbenzoësäure oder Durylcarbonsäure

$C_6H(CH_3)_4COOH$

krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in schönen, silberglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunct bei 109° C. (uncorr.) liegt. Die Säure löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Eine Elementaranalyse aus 0,15 gr. Säure ergab: 0,407 gr. CO_2, entsprechend 0,111 gr. C oder 74,0 % C, und 0,108 gr. H_2O, entsprechend 0,012 gr. H oder 8 % H.

Berechnet:	Gefunden:
74,15 % C	74,0 % C
7,8 % H	8 % H.

Da die nähere Untersuchung dieser Säure nicht zu meiner Arbeit gehörte, begnügte ich mich mit der Elementaranalyse zur Feststellung dieser bei der weiteren Oxydation der α-Ketonsäure entstehenden Säure.

(2.3.5.6) (1)

Salze der Tetramethylphenylglyoxylsäure.

Die Alkalisalze sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Wie bei der asym. Ketonsäure

das Kalisalz nicht krystallisiert erhalten werden konnte, so war es hier das Natriumsalz, welches der Krystallisation wiederstrebte.

(2.3.5.6.)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Kalium:
$C_6H(CH_3)_4COCOOK + 5H_2O$.

Die feste Säure wurde in die erwärmte Lösung von kohlensaurem Kali bis zur Neutralisation eingetragen und dann vorsichtig eingedampft. Unter dem Exsiccator liessen sich ebenso wenig Krystalle erzeugen, wie durch Eindampfen.

Die Analyse der getrockneten Kruste ergab:

Krystallwasserbestimmung:

0,100 gr. Salz verloren bei 120° C. 0,0265 gr. Wasser oder 26,5 % H_2O. 5 Moleküle Krystallwasser verlangen 27,0 % H_2O.

Kaliumbestimmung:

0,10 gr. Salz liefert beim Glühen mit Schwefelsäure 0,025 gr. SO_4K, entsprechend 0,0109 gr. K oder 10,9 % K.

Berechnet:	Gefunden
11,1 % K	10,9 % K.

(2.3.5.6.)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Blei:
$[C_6H(CH_3)_4COCOO]_2Pb$

fällt beim Zusammenbringen einer Lösung von

tetramethylbenzolglyoxylsaurem Kali mit essigsaurem Blei als gelblicher, käsiger Niederschlag aus.

(2.3.5.6.)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Baryum:
$[C_6H(CH_3)_4COCOO]_2Ba+3H_2O$.

Das Barytsalz erhielt ich in kleinen warzenähnlichen Krystallaggregaten. Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, die es bei 120° C. verliert.

Das unter dem Exsiccator getrocknete Salz ergab: 0,143 gr. verloren 0,013 gr. H_2O, entsprechend 9,19 % H_2O: 3 Moleküle Wasser entsprechen 8,99 % H_2O.

Baryumbestimmung:

0,143 gr. Salz lieferten 0,0545 gr. SO_4Ba, entsprechend 0,0319 gr. Ba oder 22,3 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
22,5 % Ba	22,3 % Ba.

(2.3.5.6.)
Tetramethylphenylglyoxylsaures Calcium:
$[C_6H(CH_3)_4COCOO]_2Ca+9H_2O$.

Das Calciumsalz krystallisiert sehr schwer und nur in kleinen undeutlichen Warzen. Es ist in Wasser schwer löslich, und verliert seine 9 Moleküle Wasser, dem asym. Salz also ganz gleich, bei 120° C.

Krystallwasserbestimmung:

0,112 gr. Salz verloren 0,030 gr. H_2O, entsprechend 26,7 % H_2O: 9 Moleküle Krystallwasser entsprechen 27 % H_2O.

Caliumbestimmung:

0,112 gr. Salz ergab 0,025 gr. SO_4Ca, entsprechend 0,00738 gr. Ca oder 6,5 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
6,5 % Ca	6,5 % Ca.

(2.3.5.6.)

Tetramethylphenylglyoxylsaures Silber:
$C_6H(CH_3)_4COCOOAg$.

Das Silbersalz fällt aus einer Lösung von tetramethylphenylglyoxylsaurem Kali durch salpetersaures Silber als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich am Lichte rasch schwärzt.

Silberbestimmung:

0,15 gr. Salz lieferten beim Glühen 0,0515 gr. Ag oder 34,3 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
34,5 % Ag	34,3 % Ag.

Verhalten des sym. Ketons gegen Phenylhydrazin und gegen Hydroxylamin.

Ich wendete dieselben Mengenverhältnisse, wie bei dem asym. Keton, an, erhielt aber eine ebenso geringe Ausbeute an dem Condensationsproduct. Nach längerem Stehen des Gemisches unter dem Exsiccator schieden sich kleine Kryställchen aus, die abfiltriert und gewaschen wurden, wobei durch Auflösen eines Teils derselben wiederum ein Verlust hervorgerufen wurde. Aus dem Filtrat, welches sich beim Abdampfen der Essigsäure immer dunkler färbt, konnte nur das feste Ausgangsmaterial wieder gewonnen werden.

Die kleinen, seidenglänzenden Krystalle zersetzen sich bei 225° C. ohne zu schmelzen. Auch diese Verbindung färbt sich am Licht allmälig dunkel.

Mit Hydroxylamin konnte trotz meheren Versuchen nach der schon beim asym. Keton angegebenen Methode kein beständiges Condensationsproduct erhalten werden.

(2.3.5.6) (1) (2.3.5.6)(1) Tetramethylmandelsäure oder Duryloxyessigsäure:

$C_6H(CH_3)_4CHOHCOOH$.

Sie wurde durch Reduction der Tetramethylphenylglyoxylsäure mittels Natriumamalgam erhalten und krystallisiert aus der mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzten Lösung in kleinen weissen Wärzchen, deren Schmelzpunct bei 146° C. liegt. Die Säure ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich.

Eine Elementaranalyse von 0,175 gr. Säure ergab: 0,443 gr. CO_2, entsprechend 0,1208 gr. C, oder 69,03 % C., und 0,126 gr. H_2O, entsprechend 0,014 gr. H, oder 8,0 % H.

Berechnet:	Gefunden:
69,2 % C	69,03 % C
7,6 % H	8,0 % H.

(2.3.5.6.) Salze der Tetramethylmandelsäure.

Da die Alkalisalze nicht gut krystallisiert erhalten werden konnten, wurden nur die krystallisierenden Baryum und Calciumsalze näher untersucht.

(2.3.5.6.)
Tetramethylmandelsaures Baryum:
$[C_6H(CH_3)_4CH(OH)COO]_2Ba + 2H_2O$.

Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert undeutlich aus demselben. Sein Krystallwasser verliert es bei 120° C. vollständig.

Krystallwasserbestimmung:

0,227 gr. des Salzes verloren 0,014 gr. H_2O, entsprechend 6,17 %, 2 Moleküle Wasser entsprechen 6,10 %.

Baryumbestimmung:

0,227 gr. Salz lieferten 0,089 gr. SO_4Ba, entsprechend 0,052 gr. Ba oder 22,92 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
23,3 % Ba	22,92 % Ba.

(2.3.5.6.)
Tetramethylmandelsaures Calcium:
$[C_6H(CH_3)_4CH(OH)COO]_2Ca + 8H_2O$.

Bei vorsichtigem Einengen der Lösung gelingt es, das Salz in kleinen feinen Nadeln krystallisiert zu erhalten. Das Salz krystallisiert mit 8 Molekülen Wasser, welche es bei 120° C. verliert.

Krystallwasserbestimmung:

0,137 gr. Salz verloren 0,0325 gr. H_2O, entsprechend 23,7 % H_2O, 8 Moleküle Krystallwasser entsprechen 24,09 % H_2O.

Calciumbestimmung:

0,137 gr. lieferten 0,031 gr. SO_4Ca oder 0,009 gr. Ca, entsprechend 6,57 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
6,68 % Ca	6,57 % Ca.

Reduction des sym. Durylmethylketons.

Zur Darstellung des Pinakons beachtete ich das Klippel'sche Verfahren, dessen ich schon bei der Reduction des asym. Ketons Erwähnung gethan habe.

Auch aus diesem Keton gelang es mir nicht, nach diesem Verfahren ein Pinakon zu erhalten.

Durch energische Reduction des Ketons mit Zinkstaub und Kalilauge bei Anwesenheit von etwas Eisenfeile am Rückflusskühler, wie oben erwähnt, erhielt ich den secundären Alkohol.

Das erhaltene

sym. Durylmethylcarbinol

krystallisiert aus Alkohol in weissen Blättchen, welche bei 72° C. (uncorr.) schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

Die beiden Durylmethylketone lassen sich mit Kaliumpermanganat in der Wärme zu Tetramethylbenzoësäuren oxydieren.

Mit Kaliumpermanganat in der Kälte bei genauer Beobachtung der gegebenen Vorschriften werden sie in α-Ketonsäuren übergeführt.

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht aus dem asym. Keton ein Pinakon.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Kalilauge wird aus beiden Ketonen je der entsprechende secundäre Alkohol erhalten.

Aus den Tetramethylphenylglyoxylsäuren wurden durch Reduction mit Natriumamalgam die Tetramethylmandelsäuren dargestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, für die mir bei meinen Untersuchungen in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

C. G. LUDWIG FÖCKING.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Sträcker.
1887.